

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES HUILES D'ANIMAUX MARINS.  
RECHERCHES SUR L'HUILE DE CACHALOT ET LE BLANC DE BALEINE,

PAR M. ÉMILE ANDRÉ ET M<sup>lle</sup> M.-TH. FRANÇOIS.

Chez tous les Mammifères marins, l'adaptation à la vie aquatique a amené la formation sous la peau d'une épaisse couche de tissu adipeux (lard) qui protège leur corps contre le refroidissement. De temps immémorial l'homme s'est livré à la chasse de ces animaux pour la graisse qu'ils peuvent lui fournir, et chacun de leurs groupes, Pinnipèdes (Phoques), Siréniens (Dugong et Lamantins), Cétacés (Dauphins, Baleines et Cachalot) représenté une source de corps gras qu'une exploitation excessive et irraisonnée tend malheureusement à tarir.

Des deux grandes subdivisions des Cétacés : Mysticètes ou Cétacés dont la mâchoire est pourvue de fanons et Cétodontes ou Cétacés dont la mâchoire est pourvue de dents, la première possède, au point de vue de la production du corps gras, une importance économique bien supérieure à celle de la seconde. Tout au contraire, l'intérêt scientifique que présente l'étude des graisses que fournissent ces animaux est beaucoup plus grand pour les Cétodontes dont certaines familles, telles que les *Physeteridæ* et les *Zyphiidæ*, ne comptent à l'heure actuelle qu'un très petit nombre d'espèces, derniers vestiges d'une faune disparue.

S'il est vrai que les chasseurs de Cétacés se recrutent parmi les marins d'une valeur professionnelle hors de pair, il est également vrai qu'ils sont peu enclins à s'intéresser aux études d'histoire naturelle; c'est pourquoi les zoologistes ont été pendant longtemps fort mal renseignés sur les grands Cétacés. Il n'y a guère qu'une trentaine d'années que la puissante impulsion donnée aux études océanographiques par S. A. S. le Prince Albert de Monaco a permis de connaître d'une façon un peu précise l'anatomie du géant des mers qu'est le Cachalot, *Physeter macrocephalus* Lacépède, qui représente à lui seul la famille des *Physeteridæ*<sup>(1)</sup>.

Il était beaucoup plus facile aux chimistes d'étudier les produits que les baleiniers rapportent de leurs campagnes, et dès 1818 Chevreul faisait

(1) Le premier cerveau de cachalot qui parvint dans un laboratoire fut récolté en 1895 aux îles Açores par l'état-major scientifique que le Prince Albert avait emmené avec lui.

connaître, dans un travail publié aux « Mémoires du Muséum »<sup>(1)</sup> le résultat des recherches qu'il avait poursuivies sur le blanc de baleine, matière solide que laisse déposer par refroidissement aussi bien l'huile provenant de la fonte du lard de Cachalot que celle provenant de sa vaste cavité crânienne dite organe du blanc.

Successivement, entre 1830 et 1845, Dumas et Péligot<sup>(2)</sup> Laurence, Smith<sup>(3)</sup>, Heintz<sup>(4)</sup> et Kraft<sup>(5)</sup> en complétèrent l'étude sans apporter cependant aucun changement essentiel aux données précises établies par Chevreul.

L'huile de lard et l'huile de tête de Cachalot privées de la majeure partie de leurs matières solides, sont presque toujours vendues mélangées et portent dans le commerce le nom d'huile de spermaceti. A l'époque où l'huile de baleine était largement employée pour l'éclairage public ou privé, l'huile de spermaceti faisait prime comme possédant le meilleur pouvoir éclairant. De nos jours elle est recherchée comme huile de graissage.

C'est le chimiste autrichien Hofstädter<sup>(6)</sup> qui, en 1854, étudia le premier l'huile de spermaceti; il en isola un acide gras non saturé nouveau, l'acide physétoléique  $C^{16}H^{30}O^2$ , et parvint à en extraire également une petite quantité d'acide phocénique; enfin il réussit à caractériser la présence de la glycérine dans le résidu de saponification de cette huile.

De 1854 jusqu'à une époque récente un certain nombre d'auteurs abordèrent l'étude de l'huile de Cachalot sans la faire avancer beaucoup, ils reconnurent cependant qu'elle est remarquable parce qu'elle n'est pas essentiellement constituée, comme les autres corps gras, par des éthers de la glycérine mais par des éthers d'alcools monoatomiques de haut poids moléculaire saturés ou non. Toutefois la glycérine fut retrouvée en quantité non négligeable par Fendler<sup>(7)</sup> et Dunlop<sup>(8)</sup> dans les résidus de saponification de cette huile, mais deux chimistes anglais, dont le nom fait autorité, Lewkowitsch et Allen<sup>(9)</sup> contestèrent ces résultats et crurent pouvoir affirmer que l'huile de spermaceti est une cire liquide uniquement composée d'éthers d'acides gras et d'alcools de condensation élevée.

(1) Volume 4, page 262.

(2) *C. R. Ac. des Sc.*, 11, p. 403 à 408, 1836.

(3) *Ann. de Chim. et Phys.* (3) 6, p. 40, 1842.

(4) *Pogg. Ann. der. Phys. u. Chem.*, 87, p. 21 et 267, 1852. — 92, p. 429 et 588, 1854.

(5) *Berichte d. d. ch. G.*, 17, p. 1624, 1884.

(6) *Lieb. Ann.*, 91, p. 177, 1854.

(7) FENDLER, *Chemiker Ztg.*, t. 29, 1905, p. 555.

(8) DUNLOP, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 7, 1908, p. 63.

(9) LEWKOWITSCH, *Chemical technology and analysis of Oils, Fats and Waxes*, 5<sup>e</sup> édition, t. 2, p. 862 et 863.

Les travaux récents du savant japonais Tsujimoto<sup>(1)</sup> ont précisé sur divers points la composition chimique de l'huile de Cachalot. Ce chimiste a commencé en 1921 l'étude des alcools qu'elle contient et a été assez heureux pour extraire de leur mélange un alcool fort intéressant, l'alcool oléylique  $C^{18}H^{36}O$ . Chevreul qui avait pressenti l'existence de ce composé serait certainement parvenu à l'isoler s'il avait étudié non pas le spermaceti mais l'huile dont on le retire. En le faisant recristalliser dans l'alcool, il reconnut qu'il est toujours souillé d'un produit liquide dont il obtint une quantité juste suffisante pour en faire l'analyse.

Voici ce qu'il dit à son sujet : « Cette huile est très difficile à saponifier; cependant on est parvenu à la convertir en acide margarique, acide oléique et en une matière grasse non acide qui m'a paru congénère de l'ethal. La petite quantité d'huile extraite de la cétine ne m'a pas permis d'en faire un examen suffisamment précis pour que je puisse lui assigner un rang définitif dans la classification des corps gras, mais tout porte à croire qu'elle appartient au même genre de composés que la cétine elle-même. Il serait curieux de savoir si cette huile serait à la cétine ce qu'est l'oléine aux stéarines<sup>(2)</sup>. »

Nous avons pensé qu'il ne convenait pas de laisser continuer exclusivement par des chimistes étrangers les recherches qui firent la gloire de Chevreul et nous avons tenté d'apporter une contribution à l'étude des diverses huiles que fournit le Cachalot.

Jusqu'à ces derniers temps il n'en était produit que deux sortes : l'huile de lard et l'huile de tête. Lorsqu'on avait enlevé le lard d'un Cachalot et retiré l'huile contenue dans sa cavité crânienne, le reste de son corps (carcasse) était abandonné à la putréfaction et emmené au large pour éviter d'empuantir l'atmosphère à plusieurs lieues à la ronde. Des raisons d'hygiène et d'économie ont amené les entreprises de chasse aux grands Cétacés à tirer parti de cet important déchet. La cuisson de la chair fournit une huile assez malodorante, mais tout de même de qualité marchande; la chair cuite et séchée trouve preneur comme engrais animal riche en azote (guano de baleine).

Grâce à l'obligeance de M. Einar Hytten, directeur à Paris de la maison Hytten et Wildhagen, de Sandfjord (Norvège), nous avons pu nous procurer des échantillons authentiques d'huile de tête, d'huile de lard et d'huile de chair musculaire de Cachalot qui nous ont été expédiés par une société hispano-norvégienne se livrant à la chasse des Cétacés sur les côtes de Galice.

<sup>(1)</sup> TSUJIMOTO, *Journ. Chem. Ind. Japan.*, 24, n° 275, d'après *Chem. Umschau*, 28, p. 71, 1921.

<sup>(2)</sup> Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris, 1823, page 238.

Nous nous sommes proposés dans nos premières recherches d'éclaircir la question suivante : Faut-il admettre avec Lewkowitsch et Allen que les huiles de Cachalot sont rigoureusement des cires liquides ou sont-elles au contraire des substances mixtes tenant le milieu entre les graisses et les substances cireuses?

Comme il est d'usage, nous avons d'abord déterminé les principaux caractères physiques et chimiques des huiles que nous avons étudiées. Les données obtenues étaient autant d'indications utiles pour l'orientation de nos recherches, elles présentaient en outre l'avantage d'être entièrement nouvelles pour l'huile de chair musculaire qui, à notre connaissance, n'avait encore jamais été examinée.

*Principaux caractères physiques et chimiques de l'huile retirée des diverses parties du corps du Cachalot.*

QUALITÉS.	DENSITÉ (à + 8°).	INDICE DE RÉFRAC- TION $n_D$ à + 11°.	INDICE D'ACIDITÉ.	INDICE DE SAPONI- FICATION.	INDICE D'IODE. (Hanus.)
Huile de tête.....	0.8835	1.4683	1.7	129	91.5
Huile de lard.....	0.8792	1.4688	5.2	112	85.0
Huile de chair musculaire.....	0.8947	1.4747	8.2	163	123.0

Dès ce premier examen il apparaissait nettement que l'huile retirée des parties profondes du corps de l'animal (huile de chair musculaire) est très sensiblement différente des huiles de tête et de lard.

Chacun de nos échantillons a été ensuite scindé en trois fragments par la saponification : matières insaponifiables, acides gras et eaux résiduelles de la saponification contenant la glycérine, s'il en existe.

Les matières insaponifiables ont été extraites par agitations fréquentes et renouvelées avec l'éther, de la matière saponifiée et versée dans un grand volume d'eau.

Lorsque l'éther n'enlève plus rien à la solution savonneuse, on extrait les acides gras en acidulant la solution par un léger excès d'acide sulfurique dilué et en agitant à nouveau avec de l'éther.

Le liquide restant contient la glycérine; on le neutralise par le carbonate de baryte; on sépare le sulfate de baryte qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée; les eaux de lavage et la liqueur mère réunies sont évaporées par chauffage modéré au bain de sable, elles fournissent un résidu constitué par du sulfate de soude ou de potasse (suivant la base alcaline utilisée pour la saponification) imprégné par la glycérine. Ce résidu est repris par l'alcool-éther qui dissout la glycérine et n'entraîne que fort peu

de sulfate alcalin. L'évaporation de cette solution fournit la glycérine brute.

Dans chaque cas nous avons caractérisé la présence de la glycérine par la réaction de l'acroléine appliquée suivant l'élégante technique de M. François et E. Boismenu<sup>(1)</sup> et qui consiste, non pas à respirer les vapeurs suffoquantes, mais à les diriger dans un tube contenant du réactif de Schiff (solution sulfurique bissulfitée de rosaniline). Celui-ci prend une teinte rouge passant rapidement au bleu violacé persistant.

Sur la glycérine brute on a effectué le dosage de la glycérine réelle par le procédé classique dit de l'acétine, imaginé par Benedikt et Cantor<sup>(2)</sup>. Il est à peine besoin d'en rappeler ici le principe : la glycérine brute est acétylée par un excès d'anhydride acétique mélangé d'acétate de soude fondu ; le produit acétylé est versé dans un grand volume d'eau, l'excès d'anhydride acétique s'hydrolyse ; on sature exactement l'acidité libre et l'on détermine ensuite l'indice de saponification de la solution neutre de triacétine. Voici les résultats obtenus par cette méthode dans le cas de trois huiles examinées :

	HUILE		
	DE TÊTE.	DE LARD.	DE CHAIR MUSCULAIRE.
Glycérine obtenue pour 100 grammes d'huile.	1.8	1.3	5.5

Le caractère de cire liquide n'est donc absolu dans aucun cas. D'après une approximation très suffisante, et couramment adoptée, on admet que la quantité de glycérine que fournit une graisse à la saponification représente environ dix fois son poids de glycérides ; il en résulte que l'huile de tête et l'huile de lard contiennent respectivement 18 et 13 p. 100 de glycérides. Quant à l'huile de chair musculaire elle est plus une graisse qu'une cire puisqu'elle contient plus de la moitié de son poids de glycérides.

Nous n'insisterons pas sur l'intérêt que peut présenter cette constatation au point de vue physiologique. La physiologie du Cachalot est à peine connue et les difficultés que présente son étude ne laissent guère espérer qu'elle fera des progrès rapides. Il est curieux néanmoins de remarquer la différence très nette qui existe entre la graisse des parties profondes du corps et les substances adipo-cireuses de protection contenues dans le tissu conjonctif sous-cutané.

Après avoir éclairci la question de la teneur en glycérides des huiles retirées des différentes parties du corps du Cachalot, nous avons déterminé les principales caractéristiques des acides gras et des matières insaponifiables (alcools de poids moléculaire élevé) qu'elles contiennent, en vue de l'étude

<sup>(1)</sup> *Journ. pharm. et chim.* [7], 11, p. 49, 1915.

<sup>(2)</sup> *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 7, 1888, p. 696.

détaillée que nous comptons en faire. Les résultats de ces déterminations sont consignés dans les deux tableaux suivants :

*Acides gras retirés de l'huile des diverses parties du corps du Cachalot.*

PARTIES DU CORPS.	PROPORTION D'ACIDES gras p. 100.	INDICE de SATURATION.	POIDS MOLECULAIRE moyen.	INDICE D'IODE. (Hanus.)
Tête.....	62.6	186.0	301.0	97.3
Lard.....	60.0	192.3	289.8	87.2
Chair masculine.....	76.5	185.6	302.0	135.0

*Matières insaponifiables (alcools) retirées de l'huile des diverses parties du corps du Cachalot.*

PARTIES DU CORPS.	PROPOR- TION D'INSAPONIFIABLE p. 100.	POINT DE FUSION.	INDICE D'IODE. (Hanus.)	INDICE D'ACÉTYLE (exprimé en acide acétique).	POIDS MOLECULAIRE moyen des alcools.
Tête.....	38.0	22-25°	72.0	207.0	248
Lard.....	40.0	20-22°	73.7	203.2	252
Chair masculine.....	17.5	20-22°	74.0	176.0	293

L'indice d'acétyle des matières insaponifiables a été exprimé en milligrammes d'acide acétique fixés par un gramme de substance ; en admettant qu'elles ne contiennent que des alcools et que ceux-ci soient des alcools monoatomiques, la quantité qui est éthérifiée par une molécule-gramme d'acide acétique (60 grammes) représente leur poids moléculaire moyen. Si, d'autre part, faisant état du poids moléculaire moyen des acides gras, déterminé par leur indice de saturation, on calcule la quantité d'alcools nécessaires pour les éthérifier complètement, on constate qu'il existe, pour chacune des huiles examinées, un excédent d'acides relativement aux alcools, ce qui constitue une démonstration théorique des résultats fournis par la recherche et le dosage de la glycérine.

*Présence de glycérides dans le blanc de Baleine.*

Encouragés par les résultats obtenus dans l'étude des huiles du Cachalot, nous avons voulu vérifier si le blanc de Baleine ne contiendrait pas, lui

(1) Le rôle physiologique de la cavité crânienne du Cachalot, immense réservoir de substance adipo-cireuse, est très difficile à interpréter.

aussi, une petite quantité de glycérides. Nous avons recherché la glycérine dans les produits de saponification de deux échantillons commerciaux de cette substance; chaque fois les résultats ont été positifs. Le dosage n'a pu être effectué que sur celui des deux produits dont nous possédions un échantillon assez copieux pour mettre en œuvre une prise d'essai suffisante. Nous y avons trouvé 0.70 gramme p. 100 de glycérine, quantité correspondant à 7 p. 100 de glycérides. Nous avons d'autre part fait sur les acides gras et les alcools les mêmes déterminations que sur les parties correspondantes des huiles précédentes; les résultats en sont consignés dans le tableau suivant :

*Spermaceti* (échantillon commercial).

Acides gras .....	53.0 p. 100
Matières insaponifiables .....	47.0
Glycérine.....	0.7

*Caractères des acides gras.*

Point de fusion.....	45-46°
Indice de saturation.....	210.0
Poids moléculaire moyen.....	266.0
Indice d'iode (Hanus).....	0.0

*Caractères des matières insaponifiables.*

Point de fusion.....	45-47°
Indice d'acétyle (exprimé en acide acétique).....	226.0
Poids moléculaire moyen des alcools calculé d'après leur indice d'acétyle .....	265.0
Indice d'iode (Hanus).....	0.0

Des recherches bibliographiques minutieuses nous ont montré que si nous étions les premiers à avoir dosé la glycérine contenue à l'état de glycérides dans le blanc de baleine, d'autres en avaient avant nous soupçonné l'existence. Dans son traité des corps gras d'origine animale, Chevreul s'exprime ainsi, au sujet de la recherche de la glycérine dans le blanc de Baleine<sup>(1)</sup>. « En faisant évaporer le liquide aqueux (provenant de la saponification) on obtient un résidu auquel on applique l'alcool à 0.800. Celui-ci évaporé doucement ne laisse que 0.90 partie d'un liquide sirupeux qui n'est nullement sucré et qui est formé d'eau et d'une petite quantité de matière organique colorée ». Nul doute que si Chevreul avait disposé d'autres réactions que celle du « goût sucré » pour identifier la glycérine il l'aurait sûrement reconnue. Plus tard, en 1852 et 1854, Heintz et Hofstätter constatèrent l'un et l'autre que le blanc de Baleine fournit à la saponification des « traces de glycérine » mais ils n'en opérèrent pas le dosage.

(1) Livre III, chapitre II, page 111 (édition réimprimée en 1889).

On voit, en résumé, que les graisses que l'on retire du Cachalot sont des produits intermédiaires entre les corps gras et les cires. Quelle que soit la partie du corps dont elles proviennent, les glycérides n'en sont jamais absents, mais la proportion peut en être très variable : le blanc de Baleine en contient 7 p. 100, l'huile de tête 13 p. 100, l'huile de lard 18 p. 100 et l'huile de chair musculaire 55 p. 100.

Le Cachalot, animal remarquable par la nature chimique des graisses de son organisme, est un survivant attardé d'une faune disparue; n'est-on pas en droit de se demander si les graisses animales ont toujours eu les caractères chimiques qu'elles possèdent chez les animaux de la faune actuelle? Un intérêt considérable s'attacherait, croyons-nous, à l'étude des graisses des autres Cétodontes en voie de disparition : *Zyphius*, *Dioplodon* et *Mesoplodon*, dont un spécimen est capturé de temps à autre au large des océans ou vient s'échouer sur les côtes de certains pays. Récemment, M. le Professeur Anthony nous a remis une petite quantité d'une huile de *Mesoplodon* provenant d'un animal échoué, en 1909, à Saint-Vaast-la-Hougue. Nous comptons en poursuivre l'étude dès que celle de l'huile de Cachalot sera plus avancée et que nous aurons fixé exactement la technique permettant de séparer les divers principes immédiats qu'elle contient. L'extrême rareté de ce produit et le peu d'abondance de l'échantillon dont nous disposons nous obligent à nous imposer ce retard. Nous pouvons déjà dire cependant que l'huile de *Mesoplodon* ressemble beaucoup par ses caractères généraux à l'huile de *Spermaceti*.

Nous terminerons l'exposé des premiers résultats de nos recherches par une considération qui concerne la physiologie des graisses chez le Cachalot. L'animal imprime-t-il lui-même à ses « lipides » leur caractère spécial ou leur est-il communiqué par les graisses des grands Céphalopodes dont il fait, croit-on, sa nourriture exclusive? L'occasion s'offrira peut-être un jour aux chimistes d'élucider cette question. En 1895, S. A. S. Le Prince Albert de Monaco a rapporté d'importants débris de Céphalopodes géants provenant du contenu stomacal d'un Cachalot capturé aux îles Açores; ils furent étudiés au point de vue zoologique par M. le Professeur Joubin<sup>(1)</sup>. Nous croyons cependant que l'hypothèse d'après laquelle le Cachalot trouverait sa graisse toute faite dans les grands Calmars dont il se nourrit est peu vraisemblable. Les Céphalopodes ne sont pas des animaux riches en corps gras. Bien qu'ils possèdent une armature le plus souvent très faible, ils peuvent se mouvoir avec une extrême rapidité et sont nécessairement constitués surtout par des muscles. Le corps d'un petit Céphalopode commun sur nos côtes de l'Atlantique, le Calmar *Todarus sagittatus* Lk., ne nous a fourni qu'une très faible quantité de graisse.

(1) *C. R. Ac. des Sc.*, 121, 1895, p. 1172.